



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 11 741 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 11 741.4
㉑ Anmeldetag: 20. 3. 97
㉒ Offenlegungstag: 24. 9. 98

⑤① Int. Cl.⁶
C 08 F 220/36
D 21 H 17/34
C 08 L 75/04
C 09 J 175/04
C 09 D 157/04
C 09 D 175/04
D 06 M 15/564
D 06 N 3/14

DE 197 11 741 A 1

// (C08F 220/36, 218:04,220:04,220:18, 210:00,212:00,214:00, 220:28,220:54,222:20) C09D 5/34

⑦① Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑦② Erfinder:
Eck, Herbert, Dr., 83646 Bad Tölz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von vernetzbaren, Isocyanatgruppen enthaltenden Dispersionspulvern

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispergierbaren, vernetzbaren, Isocyanatgruppen enthaltenden Dispersionspulvern durch radikalische Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 0,2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe meta- und para-Isopropenyl-alpha, alphasdimethylbenzylisocyanat und Isocyanaten der allgemeinen Formel (I) $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{-CO-O-R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-N=C=O}$ mit $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$ und $\text{R}^2 = \text{Alkylengruppe mit 1 bis 18 C-Atomen}$ sowie R^3 und $\text{R}^4 = \text{gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen}$ und Trocknung der damit erhaltenen Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionspolymerisation und die Trocknung in Gegenwart von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, an Schutzkolloid durchgeführt werden.

DE 197 11 741 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren, vernetzbaren, Isocyanatgruppen enthaltenden Dispersionspulvern.

5 Schon in den 60er Jahren war die Herstellung von wäßrigen Dispersionen die verkappte Isocyanatgruppen enthielten, ein viel beachtetes Forschungsthema. Wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten, die verkappte Isocyanate enthalten, werden vor allem zur Herstellung von vernetzbaren Beschichtungsmassen eingesetzt, denen zur Vernetzung nieder- oder hochmolekulare Vernetzer mit Hydroxy-, Carboxyl- oder Amin-Gruppen zugesetzt werden, welche mit der verkappten Isocyanat-Funktion abreagieren.

10 1966 wurde erstmals ein Isopropenyl-dimethylbenzylisocyanat (TMI) erwähnt. Dieses Molekül, das im allgemeinen als meta- oder para-Derivat vorliegt, läßt sich aufgrund seiner Polymerisationsparameter mit den üblichen Methoden radikalisch beispielsweise mit Vinylaromaten, (Meth)acrylsäureverbindungen, Dienen, Malein- und Fumarsäurederivaten, nicht aber beispielsweise mit Ethylen, Vinylestern und Vinylchlorid copolymerisieren. Zur Herstellung von Copolymerisaten des Isopropenyl-dimethylbenzylisocyanats (TMI) mit Monomeren mit ungünstigem Copolymerisationsparameter wird in der US-A 5 314 964 vorgeschlagen, TMI auf Polymerisate dieser Monomere aufzupropfen.

15 Andere, zur Herstellung von wäßrigen Polymerdispersionen geeignete Isocyanate sind durch die allgemeine Formel (1) $\text{CH}_2\text{-CR}^1\text{-CO-O-R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-N=C=O}$ mit $\text{R}^1 = \text{H, CH}_3$ und $\text{R}^2 = \text{Alkylengruppe mit 1 bis 18 C-Atomen sowie R}^3 \text{ und R}^4 = \text{gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen}$ beschrieben. Ihre Herstellung ist in der DE-B 43 02 084 beschrieben. Diese Isocyanatgruppen enthaltenden (Meth)acrylsäurederivate sind auch mit Vinylestern, Vinylchlorid, Ethylen copolymerisierbar. Ihre Polymerisation in wäßriger Emulsion in Gegenwart eines anionischen und/oder nichtionischen Emulgators im Präemulsionsverfahren ist in der DE-A 44 33 874 beschrieben. Mit Hilfe der Kernschale-polymerisation – das Isocyanat im Kern, die zur Vernetzung bestimmten, funktionellen Gruppen, z. B. Hydroxyl in der Schale – war es möglich auf zusätzliche, bi- oder polyfunktionelle Vernetzermoleküle zu verzichten. Vermutlich wegen der noch immer nicht ausreichenden Lagerstabilität der Polymerisate wurde auch vorgeschlagen die Isocyanatgruppen 20 z. B. mit Carbamaten zu blockieren. Aus den damit erhältlichen wäßrigen Polymerdispersionen können die Copolymere durch Trockenverfahren wie Sprüh- oder Gefrierdrying als Festsubstanzen erhalten werden. Die dabei erhaltenen Produkte sind aber in Wasser nicht redispersierbar.

Aufgabe der Erfindung war nun die Bereitstellung von Isocyanatgruppen enthaltenden, vernetzbaren, ausreichend lagerstabilen und vor allem in Wasser gut redispersierbaren Polymeren.

30 Überraschenderweise konnte die Aufgabe dadurch gelöst werden, daß die Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Copolymerisate und deren Trocknung in Gegenwart von Schutzkolloiden durchgeführt wurde. Es ist überraschend, daß die Isocyanatgruppen nicht sofort unter Vernetzung abreagieren, obwohl in Gegenwart von Polyvinylalkohol bzw. anderen Schutzkolloiden, welche Hydroxylgruppen oder andere reaktive H-Atome enthalten, und bei erhöhter Temperatur polymerisiert und getrocknet wird.

35 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren, vernetzbaren, Isocyanatgruppen enthaltenden Dispersionspulvern durch radikalische Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 0.2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, einer oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe meta- und para-Isopropenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisocyanat und Isocyanaten der allgemeinen Formel (I) $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{-CO-O-R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-N=C=O}$ mit $\text{R}^1 = \text{H, CH}_3$ und $\text{R}^2 = \text{Alkylengruppe mit 1 bis 18 C-Atomen sowie R}^3 \text{ und R}^4 = \text{gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen}$ und 40 Trocknung der damit erhaltenen Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionspolymerisation und die Trocknung in Gegenwart von 5 bis 70 Gew.-% Schutzkolloid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, durchgeführt werden.

Bevorzugte Isocyanate sind meta- und para-Isopropenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisocyanat (TMI), 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat. Die Isocyanate werden vorzugsweise in einer Menge von 0.5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, copolymerisiert. Die Isocyanatgruppen der genannten Verbindungen können gegebenenfalls auch blockiert sein, beispielsweise mit Phenol, Salicylsäureester, Ketoxim, Caprolactam, Malonsäuredialkylester, Acetessigsäurealkylester, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dion, Hydroxamsäureester, Aminimide.

Geeignete Comonomere sind ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, der Methacrylsäureester und Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen, der Olefine, der Vinylaromaten, der Vinylhalogenverbindungen.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat, 1-Methyl-Vinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit bis zu 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R, VeoVa10^R oder VeoVa11^R. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Bevorzugte Acrylsäureester oder Methacrylsäureester sind deren Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, t-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Dodecyl-Ester. Bevorzugte Olefine sind Ethylen, Propylen, Butadien oder Isopren. Bevorzugte Vinylaromaten sind Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluol. Als Vinylhalogenid wird Vinylchlorid bevorzugt.

Bei der Copolymerisation von TMI sind bei der Auswahl der Comonomeren die Copolymerisationsparameter zu berücksichtigen. TMI ist ein Methylstyrol-Derivat und kann somit nicht auf übliche Weise mit Vinylestern, Ethylen, Propylen und Vinylhalogeniden copolymerisiert werden. Will man dennoch Copolymerisate mit solchen Monomeren herstellen, so muß man die bekannten Maßnahmen zur Herstellung von Pfropfpolymeren oder von Kern-Schale-Polymeren verwenden, beispielsweise die in der US-A 5314964 und der DE-B 44 33 874 beschriebenen.

Gegebenenfalls können auch Monomere copolymerisiert werden, die ein oder mehrere reaktive H-Atome enthalten. Monomere mit reaktiven H-Atomen sind beispielsweise Hydroxyalkyl(meth)-acrylate, wie Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)-acrylat und Hydroxyethyl(meth)acrylat; ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie 65 (Meth)acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, deren Amide, die Halbestere von Fumar- und/oder Maleinsäure, die Hydroxyalkylester der genannten Carbonsäuren, ihre Monoester mit Polyalkylenglykolen mit 2 bis 10 Alkylenoxid-Wiederholungseinheiten. Das Äquivalentverhältnis von aktiven H-Atomen zu NCO-Gruppen kann 0.2 bis 3, vorzugs-

weise 0.6 bis 1.4 betragen. Wird eine besonders gute Lagerstabilität angestrebt, dann können die aktive H-Atome enthaltenden Comonomere in einer Kern-Schale-Polymerisation copolymerisiert werden, wobei TMI und/oder die Verbindungen der allgemeinen Formel (1) gegebenenfalls in blockierter Form, in den Kern und die ein reaktives H-Atom enthaltenden Monomere in die Schale eincopolymerisiert werden, oder umgekehrt. Das Gewichtsverhältnis von Kern zu Schale kann 20 : 80 bis 70 : 30 betragen; vorteilhaft sind Verhältnisse von 40 : 60 bis 60 : 40.

Mögliche Comonomere sind auch Verbindungen aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure; und/oder radikalische polymerisierbare Silane bzw. Silane die Mercaptan- oder Si-H-Gruppen enthalten. Bevorzugte siliciumhaltige Monomere sind Vinyltrimethoxy- und Vinyltriethoxysilan, gamma-Methacryloxypropyltriethoxysilan, sowie Vinylmethyldimethoxy-, -diethoxy-, -dibutoxy-, -di-1-methyl-2-methoxy-Silan und deren (Teil)hydrolysate. Als Comonomere geeignet sind auch andere vernetzend wirkende Comonomere, wie beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methylacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMAA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, Alkylether, wie der Isobutoxyether, oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids oder des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet sind auch Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie Glycidyl(meth)acrylat.

Die Emulsionspolymerisation wird im offenen Reaktionsgefäß oder in Druckgefäßen in einem Temperaturbereich von 0 bis 100°C, bevorzugt von 10 bis 60°C, durchgeführt. Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen, zumindest teilweise wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ammonium-, Natrium-, und Kaliumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Alkylhydroperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid; Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril oder Azobiscyanovaleriansäure. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind z. B. Alkali-Formaldehydsulfoxylate und Ascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen zwischen 2.5 und 9, vorzugsweise 3 und 8, besonders bevorzugt 4 und 7 liegt, kann in bekannter Weise durch Säuren, Basen oder übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonat, eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane; Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe zugesetzt werden.

Als Dispergiermittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten eingesetzt werden. Geeignete Schutzkolloide sind dem Fachmann geläufig, beispielsweise Vinylalkohol/Vinylacetat-Copolymere mit einem Gehalt von 80 bis 100 Mol-% Vinylalkoholeinheiten; Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 400 000; Polysaccharide in wasserlöslicher Form wie Hydroxyethylcellulosen mit einem Substitutionsgradbereich von 1.5 bis 3, Stärken (Amylose und Amylopektin), Cellulose, Guar, Tragantinsäure, Dextran, Alginate und deren Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate; tierische und pflanzliche Proteine wie Casein, Sojaprotein, Gelatine; synthetische Polymere wie Poly(meth)acrylsäure, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren wasserlöslichen Copolymere; Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere und Ligninsulfonate.

Bevorzugte Schutzkolloide sind wasserlösliche Vinylalkohol/Vinylacetat-Copolymere mit einem Gehalt von 80 bis 100 Mol-% Vinylalkoholeinheiten, Stärke oder Stärkederivate und Cellulosederivate. Vorzugsweise werden die Schutzkolloide in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation mit Schutzkolloid ohne Zugabe von Emulgator durchgeführt.

Falls zusätzlich zum Schutzkolloid noch Emulgatoren eingesetzt werden sollen, sind sowohl anionische als auch nichtionische Emulgatoren geeignet. Bevorzugt sind solche, die nicht im Schutzkolloid löslich sind und deren Molekulargewichte im Unterschied zum Schutzkolloid unter 2000 liegen. Die Emulgatoren werden in einer Menge von 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt. Geeignete Emulgatoren sind dem Fachmann geläufig und finden sich beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIV, 1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 192-208.

Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatizes, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweise Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Der Festgehalt der so erhältlichen Dispersionen beträgt im allgemeinen 20 bis 65%.

Die Trocknung kann mit den üblichen Verfahren beispielsweise mittels Gefriertrocknung, durch Trocknung bei reduziertem Druck oder Fließbettrocknung erfolgen. Besonders bevorzugt ist die Sprühtrocknung. Sie erfolgt in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 70°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt.

Bei der Sprühtrocknung kann gegebenenfalls eine Mischung aus der erfindungsgemäß hergestellten Dispersion, mit einem Festgehalt von vorzugsweise 20 bis 60%, und von weiteren Zusatzstoffen gemeinsam versprüht und getrocknet werden.

Hierbei kann gegebenenfalls Vernetzer in Form von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Feststoffteilchen dem Pulver zugemischt werden, oder der Vernetzer wird dem Trocknungsansatz zugemischt oder coveredüst. Geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens 2 reaktive H-Atome aufweisen, die mit den Isocyanatgruppen reagieren können. Beispiele hierfür sind Polyole, Polyamine (beispielsweise Hexamethyldiamin oder aminfunktionelle Siloxane) oder Polycarbonsäuren.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Dispersionpulverzusammensetzung 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% Schutzkolloid, bezogen auf Polymer, wobei zumindest ein Teil der Schutzkolloidmenge der fertigen Dispersion vor dem Sprühtrocknen, bevorzugt in Form einer wäßrigen Lösung, zugegeben werden kann. Weitere

Bestandteile der Dispersionspulverzusammensetzung sind gegebenenfalls Emulgatoren, die in den eingesetzten Schutzkolloiden nicht löslich sind, Hydrophobierungsmittel, Entschäumer sowie Antiblockmittel wie Ca- bzw. Mg-Carbonat, Talk, Gips, Kieselsäure, Silicate mit Teilchengrößen vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 10 µm.

Die Dispersionspulverzusammensetzung kann in den typischen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. Beispielsweise in bauchemischen Produkten in Verbindung mit anorganischen, hydraulisch abbindenden, Bindemitteln wie Zementen (Portland-, Aluminat-, Trass-, Hüllen-, Magnesia-, Phosphatzement), Gips, Wasserglas, für die Herstellung von Bauklebern, Putzen, Spachtelmassen, Fußbodenspachtelmassen, Fugenmörtel und Farben. Ferner als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel oder als Bindemittel und Beschichtungsmittel für Textilien und Papier.

Vorzugsweise wird die Dispersionspulverzusammensetzung als wasser- und lösemittelbeständiges Bindemittel oder Beschichtungsmittel in Anwendungsgebieten eingesetzt, in denen neben einer guten Haftung auch eine reduzierte Wasseraufnahme und/oder eine Lösemittelbeständigkeit erwünscht ist.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, in Wasser redispersierbaren Dispersionspulver haben den Vorteil der längeren Lagerzeit im Vergleich zu den entsprechenden Dispersionen, den Vorteil der einfachen Zumischmöglichkeit von Vernetzern und Katalysatoren, ohne daß vorzeitige Vernetzung zu befürchten ist, sowie die sonstigen, üblichen Vorteile von Pulvern zu Dispersionen (Transport, Verpackung, Möglichkeit der Herstellung von Fertigtrockenmischungen).

Besonders überraschend war der Befund, daß eine gleichzeitige Copolymerisation von Hydroxyethylacrylat und TMI zu lagerstabilen Produkten führt. Dies war auf Grund der bisherigen Erfahrungen nicht vorhersehbar. Hier waren bei Kernschalepolymerisation die Isocyanatgruppen (im Kern) von den reaktiven H-Atomen (in der Schale) getrennt und vom wäßrigen Medium geschützt. Hierdurch entstehender Nachteil: Die bei der Reaktion entstehenden Urethan oder Harnstoffgruppen weisen vielfach gute haftvermittelnde Eigenschaften auf, die, sofern sie sich im Kern befinden, nicht oder nur wenig zur Geltung kommen können.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

In einem 1,5 l Rührgefäß wurden 58 g Polyvinylalkohol (G04/140, Produkt der Wacker-Chemie) gelöst in 770 g Wofatitwasser vorgelegt und die Lösung auf 80°C erhitzt. Nachdem 50 ml einer Mischung von je 263 g Butylacrylat und Styrol eingerührt waren, wurde mit der Katalysierdosierung begonnen. Als Redoxkatalysatorsystem wurde eine 8%-ige wäßrige Brüggolilösung und eine 4,9%-ige, wäßrige Lösung von t-Butylhydroxid verwendet. Die Dosierzeit der Monomere betrug 2 h. Die Katalysatordosierungen wurden nach einer weiteren Stunde abgestellt und die Dispersion gekühlt. Die Dispersion hatte einen Restmonomer-Gehalt von 0,3%, einen Festgehalt von 44%, eine Viskosität (Brookfield, 20 UpM) von 14 800 m Pas und einen pH von 5,6.

Beispiel 1

Das Verfahren war analog Vergleichsbeispiel 1, jedoch wurden 15,8 g der 526 g Butylacrylat/Styrolmischung (1 : 1) durch meta-Isopropenyl-alpha, alpha-dimethyl-benzylisocyanat (= TMI) ersetzt. Die Dispersion hatte einen Restmonomer-Gehalt von 0,5%, einen Festgehalt von 44,6%, eine Viskosität (Brookfield, 20 UpM) von 9500 m Pas und einen pH von 5,8.

Vergleichsbeispiel 2

In einem 2,5 l Rührgefäß wurden eine Lösung von 77,5 Polyvinylalkohol (G 04/140) gelöst in 706 g Wofatitwasser vorgelegt und darin 120,6 g einer 1 : 1-Mischung von Styrol und Butylacrylat voremulgiert. Nach dem Erwärmen der Emulsion auf 50°C wurden gleichzeitig die Dosierungen von einer 4,9%-igen wäßrigen t-Butylhydroperoxidlösung, einer 8,3%-igen wäßrigen Ascorbinsäurelösung und einer 1 : 1 Mischung von Styrol und Butylacrylat eingefahren. Nach 2 h war die Monomerdosierung beendet. Es wurde mit einer 10%-igen H₂O₂-Lösung nachpolymerisiert. Die Dispersion hatte einen Restmonomer-Gehalt von 0,3%, einen Festgehalt von 50,4%, eine Viskosität (Brookfield, 20 UpM) von 22000 m Pas und einen pH von 5,0.

Beispiel 2

Das Verfahren war analog Vergleichsbeispiel 2, jedoch wurden 23,5 g der zudosierten 1 : 1 Mischung von Styrol und Butylacrylat durch TMI ersetzt. Die Dispersion hatte einen Restmonomer-Gehalt von 0%, einen Festgehalt von 49,4%, eine Viskosität (Brookfield, 20 UpM) von 11750 m Pas und einen pH von 4,0.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde auf einen unvernetzbaaren Kern, der 65% der Polymermasse ausmachte, eine vernetzbare Schale aufpolymerisiert. Das Verfahren war analog Vergleichsbeispiel 1, nur wurden mit dem letzten Drittel der Monomermischung 15,8 g TMI dosiert. Die Dispersion hatte einen Restmonomer-Gehalt von 0,5%, einen Festgehalt von 43,3%, eine Viskosität (Brookfield, 20 UpM) von 13750 m Pas und einen pH von 5,8.

Beispiel 4

Das Verfahren war analog Beispiel 2 nur wurden anstelle der Gesamtmenge von 77,5 g Polyvinylalkohol 232,5 g

DE 197 11 741 A 1

Gelbdextrine Avedex 35 (Produkt von Avebe) vorgelegt und zugleich die vorgelegte Wassermenge um 150 g erhöht. Die Dispersion hatte einen Restmonomer-Gehalt von 0.25%, einen Festgehalt von 50.7%, eine Viskosität (Brookfield, 20 UpM) von 214 mPas und einen pH von 4.7.

Beispiel 5

Das Verfahren war analog Beispiel 2. 27.4 g der zudosierten Styrol- und Butylacrylatmenge wurden durch Hydroxyethylacrylat ersetzt. Die Dispersion hatte einen Restmonomer-Gehalt von 0.2%, einen Festgehalt von 50.7%, eine Viskosität (Brookfield, 20 UpM) von 8000 mPas und einen pH von 5.7.

Beispiel 6

In einem 2.5 l Rührgefäß wurde in einer Lösung von 77 g Polyvinylalkohol (G 04/140) in 706 g Wofatitwasser 100 g einer Mischung von 70 g Vinylacetat und 30 g Butylacrylat einemulgiert. Nach dem Erwärmen der Emulsion auf 50°C wurden 704.1 g einer Lösung aus 16.1 g 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat, 492.8 g Vinylacetat und 211.2 g Butylacrylat gleichzeitig mit einer 4.9%-igen, wäßrigen Butylhydroperoxidlösung und einer 8%-igen, wäßrigen Brüggolilösung innerhalb von 1 3/4 Stunden zudosiert. Die Dispersion hatte einen Restmonomer-Gehalt von 0.1%, einen Festgehalt von 50.1%, eine Viskosität (Brookfield, 20 UpM) von 2400 mPas und einen pH von 5.3.

Trocknung der Dispersionen

Die Verdüsung wurde in allen Beispielen und Vergleichsbeispielen in einem Nubilosa-Sprühtrockner vorgenommen. Die Austrittstemperatur betrug 80°C, der Preßluftdruck vor der Zweistoffdüse betrug 4 bar. Der Feststoffgehalt der Dispersionen wurde auf ca. 30% eingestellt, mit Ausnahme von Beispiel 4 mit 50.7%.

Vor der Verdüsung wurden zu allen Dispersionen, außer zu der aus Beispiel 4, 6 Gew.-%, bezogen auf den Polymeranteil, Polyvinylalkohol (G 04/140) in Form einer 20%-igen, wäßrigen Lösung gegeben.

Bestimmung der Vernetzung

Aus der Ausgangsdispersion oder dem in Wasser redispersierten Pulver wurde, gegebenenfalls mit den in der Tabelle aufgeführten Zusätzen, ein ca. 700 µm dicker Film hergestellt (Trocknungszeit: 3 Tage bei Raumtemperatur).

0.5 g davon wurden in 30 g Dimethylformamid fünf Minuten bei 170°C in der Mikrowelle erhitzt. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde es 1 Stunde bei 20 000 UpM zentrifugiert. Die Auswertung erfolgt durch eine Festgehaltsbestimmung der überstehenden Flüssigkeit. Die Berechnung des Vernetzungsgrades erfolgte mit der Formel: $(FG_g/FG_t - 1) \times 100$, wobei gilt: FG_g = gemessener Festgehalt, FG_t = theoretischer Festgehalt.

Bei den Versuchen zur Isocyanat-Vernetzung mit Hexamethyldiamin (HMDA) und aminofunktionellem Siloxan (AMS 40) wurde der Vernetzer und 10%-ige Kalkmilch in die Dispersion bzw. die Redispersion der Pulver eingerührt und daraus die für die Messung der Vernetzung verwendeten Filme analog hergestellt. Die Bestimmung der Vernetzung erfolgte analog der obengenannten Methode. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Beispiel	Vernetzungsgrad (%)		
	ohne Vernetzer	mit HMDA	mit AMS 40
Vergl.bsp. 1			
Dispersion	7.3	---	---
RD-Pulver	2.0	21.4	---
Beispiel 1			
Dispersion	29.4	---	---
RD-Pulver	31.3	94.0	93.2
Vergl.bsp. 2			
Dispersion	0.0	---	---
RD-Pulver	0.0	---	---
Beispiel 2			
RD-Pulver	27.8	87.2	93.7
Beispiel 3			
RD-Pulver	5.2	91.3	53.6
Beispiel 4			
RD-Pulver	1.9	88.7	89.5
Beispiel 5			
Dispersion	41.3	---	---
RD-Pulver	44.1	79.5	85.7
Beispiel 6			
RD-Pulver	8.4	90.2	89.7

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von in Wasser redispergierbaren, vernetzbaren, Isocyanatgruppen enthaltenden Dispersionspulvern durch radikalische Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von 0.2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe meta- und para-Isopropenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisocyanat und Isocyanaten der allgemeinen Formel (I) $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^2-\text{CR}^3\text{R}^4-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ mit $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$ und $\text{R}^2 = \text{Alkylengruppe}$ mit 1 bis 18 C-Atomen sowie R^3 und $\text{R}^4 = \text{gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen}$ und Trocknung der damit erhaltenen Dispersionen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Emulsionspolymerisation und die Trocknung in Gegenwart von 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, an Schutzkolloid durchgeführt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Isocyanat meta- oder para-Isopropenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisocyanat oder 2-Methyl-2-isocyanatopropylmethacrylat copolymerisiert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Isocyanate in einer Menge von 0.5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, copolymerisiert werden.
- Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als ethylenisch ungesättigte Comonomere ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, der Methacrylsäureester und Acrylsäureester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen, der Olefine, der Vinylaromaten, der Vinylhalogenverbindungen copolymerisiert werden.

DE 197 11 741 A 1

den.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Comonomere mit reaktiven H-Atomen aus der Gruppe der Hydroxyalkyl(meth)acrylate, der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und deren Amide, der Halbester von Fumar- und Maleinsäure, die Hydroxyalkylester der genannten Carbonsäuren, ihre Monoester mit Polyalkylenglykolen mit 2 bis 10 Alkylenoxid-Wiederholungseinheiten, in einem Äquivalentverhältnis von aktiven H-Atomen zu NCO-Gruppen von 0.2 bis 3, copolymerisiert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung mittels Sprühtrocknung erfolgt.

7. Verwendung der nach den Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 6 zugänglichen Dispersionspulver in bauchemischen Produkten oder als Alleinbindemittel für Beschichtungsmittel und Klebemittel oder als Bindemittel und Beschichtungsmittel für Textilien und Papier.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -